

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

18. 5. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2003年10月17日

REC'D 10 JUN 2004

出 願 番 号

Application Number:

特願2003-357404

[ST. 10/C]:

[JP2003-357404]

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant(s):

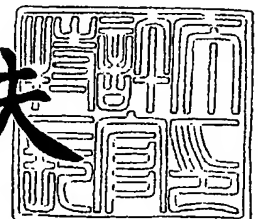
P S ジャパン株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 X1031174
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L 51/04
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都文京区小石川一丁目 4 番 1 号 P S ジャパン株式会社内
 【氏名】 遠藤 茂
【特許出願人】
 【識別番号】 500199479
 【氏名又は名称】 P S ジャパン株式会社
 【代表者】 荒浪 淳
【代理人】
 【識別番号】 100108693
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鳴井 義夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100068238
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 清水 猛
【選任した代理人】
 【識別番号】 100095902
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 伊藤 穰
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103436
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 武井 英夫
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 048596
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0011546

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

(A) ゴム変性スチレン系樹脂 100 重量部、(B) ポリフェニレンエーテル 0.1～8 重量部、(C) ハロゲン化合物を有さない難燃成分 0.5～10 重量部からなり、成分 (A) 中に分散するゴム状重合体の面積平均粒子径が 0.3～2.5 μm であって、成分 (C) はその分子量が 200～2000 であり且つ 500℃における加熱重量減少残さが 20%以上で、100℃～300℃に溶融点を持ち、成分 (A) 中に円または楕円粒子状に分散し、下記式 (1) の関係を持つことを特徴とする滴下難燃性ゴム変性スチレン系樹脂組成物。

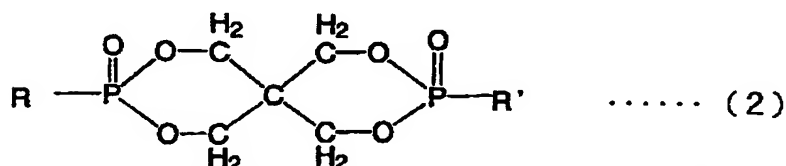
$$0.01 \leq (Df/Dr) \leq 1.0 \quad \dots\dots (1)$$

(式中、Df は成分 (C) の面積平均粒子径、Dr は成分 (A) 中のゴム状重合体粒子の面積平均粒子径を表わす)

【請求項 2】

成分 (C) が下記式 (2) であらわされるリン系難燃剤である請求項 1 記載の滴下難燃性ゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【化 1】



(式中、R および R' は同一もしくは異なってもよく、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基、炭素数 7～20 のアラルキル基または炭素数 6～15 のアリール基を示す)

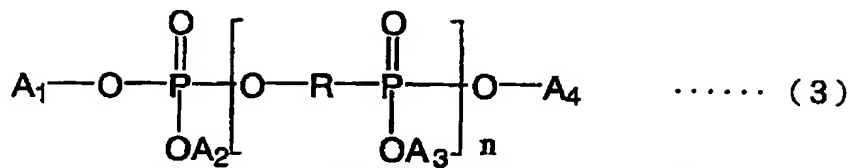
【請求項 3】

更に成分 (C) 以外のハロゲン化合物を有さない難燃成分 (D) を 0.1～8 重量部含む請求項 1 又は 2 に記載の滴下難燃性ゴム変性スチレン系樹脂組成物。

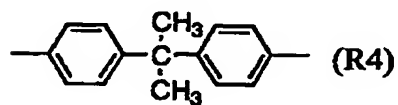
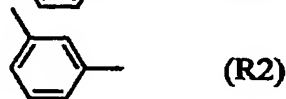
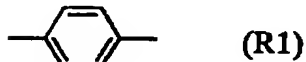
【請求項 4】

成分 (D) が下記式 (3) の化合物を含み、且つ成分 (C) の含有量を超えないこと特徴とする請求項 3 記載の滴下難燃性ゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【化 2】



(式中、nは1～10の正数であり、A1～A4は各々独立に、フェニル基、トリル基またはキシリル基である。また、nが2以上の場合、複数あるA3は各々同一でも異なってもよい。またRは下記式(R1)～(R4)から選ばれる基である)



【請求項 5】

更に相溶化剤として、極性基を有する構造単位を必須単位とした(共)重合体成分(E)を、0.2～8重量部を含む請求項1～4のいずれか1項に記載の滴下難燃性ゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【請求項 6】

(A) ゴム変性スチレン系樹脂が(a): ゴム状重合体3～10重量%を含み、(b): ゴム変性スチレン系樹脂中の溶剤不溶分の割合が10～26重量%、(c): $[(b)/(a)] \leq 3.5$ 、(d): ゴム変性スチレン系樹脂のトルエン中での膨潤指数が9.0～11.0である請求項1～5のいずれか1項に記載の滴下難燃性ゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【請求項 7】

UL94規格のV-2を満たす平均肉厚3mm以下の電気・電子機器内部部品用である請求項1～6のいずれか1項に記載の滴下自消性ゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【請求項 8】

UL94規格のV-2を満たす平均肉厚3mm以下の電気・電子機器外装用である請求項1～6のいずれか1項に記載の滴下自消性ゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】 剛性、面衝撃強度、薄肉流動性に優れた滴下自消性ゴム変性スチレン系樹脂組成物

【技術分野】**【0001】**

本発明は、ハロゲン化合物を有さない剛性、面衝撃強度、薄肉流動性に優れた滴下自消性ゴム変性スチレン系樹脂組成物に関する。更に詳しくは、滴下自消性、剛性、面衝撃強度、耐熱性、薄肉流動性、離型性バランスに優れた滴下自消性ゴム変性スチレン系樹脂組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、スチレン系樹脂は耐衝撃性、成形加工性、剛性等の良好なバランスを有する安価な汎用樹脂として、電気・電子機器や食品包装材料に広く使用されている。これらの製品のうち、電気・電子機器等に関しては難燃化が要求されることが多く、スチレン系樹脂と難燃剤を混合したスチレン系難燃樹脂が多く使用されている。スチレン系樹脂の難燃化方法としては、従来からハロゲン系難燃剤が多く使用されているが、現在は環境問題などからノンハロゲン系の難燃剤を使用するスチレン系樹脂の要求が強い。

さらに、電気・電子機器の内部部品には、UL94規格V-2の滴下型難燃材料が使用されることが多くなっており、これら内部部品は薄肉で複雑な形状を有するものが多い。従って、これら材料には薄肉の形状においても成形することのできる流動性、剛性、耐衝撃性が必要になる。また、オーディオ機器等の電気機器の外装材にも同じく滴下型難燃材料が使用される場合が多い。これら外装用途においても、複雑な形状の成形体が多く、上記性能が要求される。

【0003】

また、上記のような薄肉で複雑な形状を有する成形材料においては、成形時のかじりや擦り傷を防ぐための良好な離型性を要求される。一般的に様々な難燃剤を加える難燃組成物は離型性が悪化する傾向にあり、この問題を解決するため、比較的多量の高級脂肪酸の金属塩や脂肪族アミド化合物等の離型剤を添加する。そのため添加した離型剤による物性低下や金型汚染性の問題も依然として存在している。

また、UL94規格V-2においては燃焼試験時、滴下物の燃焼の規格は無いので滴下物がそのまま燃え続けていても支障は無いが、現実的には滴下物が自消することが好ましい。従来のハロゲン系ゴム変性スチレン系V-2難燃樹脂は滴下物は直ぐに消える傾向にあるが、ノンハロゲン系ゴム変性スチレン系V-2難燃樹脂の場合には自消能力の低さから滴下物がそのまま燃え続けることが多かった。従って、ノンハロゲン系ゴム変性スチレン系V-2難燃樹脂においても、滴下物が自消することが求められる。

【0004】

このような、剛性、耐衝撃性、薄肉流動性、滴下自消性の良い難燃樹脂材料の要求に対し、例えばポリフェニレンエーテル、ポリカーボネートを利用した難燃樹脂が多く開発されている。ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネートは燃焼時比較的多くのチャー（炭化物）を形成し、表面を被覆するため樹脂内部で発生する分解ガスの燃焼場への供給を遅延させることにより、難燃性を付与できる。これらの樹脂は、リン系難燃剤やシリコン系難燃剤の添加により、一層の難燃効果を発揮する。しかしながら、ポリフェニレンエーテルは流動性に劣り、難燃樹脂組成物にした時、成形性に劣るという欠点をもつ。また、ポリカーボネートも成形性に劣るとともに、加水分解性があるため、リサイクル性に劣るという欠点を有する。

【0005】

一方で燃焼時にチャーを形成しない樹脂は、それ自身が易燃焼性であり、一般にハロゲン化合物を使用せずに難燃化した場合、難燃剤を大量に添加する必要があるため、難燃性と物性バランスを両立するのが困難である。例えばスチレン系樹脂は、燃焼時のチャー形成能力が少なく、それ自体の難燃性は非常に低い。これらの樹脂は従来ハロゲン系難燃剤

を用いて難燃化しており、ハロゲン系難燃剤を用いずに難燃化することには困難を伴う。ハロゲン系難燃剤を用いずに難燃化する従来技術としては、赤リンを添加する方法、有機リン系難燃剤を添加する方法、ポリフェニレンエーテルやポリカーボネートを添加する方法、無機系難燃剤を添加する方法、シリコン系難燃剤を添加する方法等がある。このうち赤リンを添加する場合にはホスフィンガスが発生する為安全性に問題があり、また外観が悪くなる欠点がある。一般的な有機リン系難燃剤を添加する場合には耐熱や剛性が低下すること、ポリフェニレンエーテルを添加する場合には成形性が低下すること、ポリカーボネートを添加する場合には成形性やリサイクル性が低下すること、シリコン系難燃剤を添加する場合には、難燃性が十分に得られないことや高価になる等の欠点を有する。

【0006】

特に製品の薄肉化に関しては、剛性の向上に寄与する可能性のある無機系難燃剤の添加が効果的と考えられるが、従来の無機系難燃剤は、難燃性が不十分で耐衝撃性や外観が極度に低下する欠点があった。

これらの問題に対し、特許文献1では、スルホン酸基を有するスチレン系樹脂を中心とした、特定性状を有する難燃成分を含有した難燃樹脂組成物を開示しており、耐衝撃性、耐熱性、流動性、外観に優れた効果を示しているが、スルホン酸基を有するスチレン系樹脂の製造が汎用的ではなく、また剛性、離型性に関する記述もない。

特許文献2では、耐熱性に非常に優れたリン系難燃剤を含有するスチレン系難燃樹脂組成物を開示しているが、通常該リン系難燃剤は耐衝撃性低下の度合いが激しく、その改良方法や更に剛性、薄肉流動性、離型性に関する記述は無い。

【0007】

また、特許文献3においても、特許文献2同様の耐熱性と難燃性に優れた難燃性熱可塑性樹脂組成物の開示があるが、具体例となっている対象樹脂はポリフェニレンエーテルやナイロン、ポリカーボネート等であり、スチレン系樹脂を主体とした樹脂組成物の開示はなく、また滴下自消性、薄肉流動性、離型性に関する記述もない。

一方、特許文献4において、特許文献2、3と同様の耐熱性と難燃性に優れたスチレン系の難燃性熱可塑性重合体組成物の開示があるが、耐衝撃性の低下が激しく、また滴下自消性、薄肉流動性、剛性、離型性に関する記述もない。

したがって、従来の技術において、ゴム変性スチレン系樹脂を主体とした易燃焼性樹脂に対して、ハロゲン化合物を有さないで、高い剛性を有し、滴下自消性、耐衝撃性、耐熱性、薄肉流動性及び離型性バランスに優れた難燃樹脂組成物を得ることは困難であった。

【0008】

【特許文献1】特開2002-155179号公報

【特許文献2】特開2002-037973号公報

【特許文献3】特開平05-163288号公報

【特許文献4】特表2002-526585号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明はかかる現状に対し、チャー形成能の低いゴム変性スチレン系樹脂においても、ハロゲン化合物を有せずに、剛性に優れ、且つ面衝撃強度（耐衝撃性）、耐熱性、薄肉流動性、離型性バランスに優れる、電気・電子機器に好適な滴下自消性ゴム変性スチレン系樹脂組成物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するため、本発明者が鋭意検討を重ねた結果、ゴム変性スチレン系樹脂に、少量のポリフェニレンエーテル樹脂を加え、更にハロゲン化合物を有さない難燃成分を粒子状に微分散させ、且つ、ゴム変性スチレン系樹脂中に分散するゴム状重合体粒子の面積平均粒子径と難燃成分粒子の面積平均粒子径の比が特定範囲に入ることを特徴とする難燃樹脂組成物が本課題を達成することを見出し本発明に至った。

即ち、本発明は (A) ゴム変性スチレン系樹脂 100 重量部、(B) ポリフェニレンエーテル 0: 1~8 重量部、(C) ハロゲン化合物を有さない難燃成分 0.5~10 重量部からなり、成分 (A) 中に分散するゴム状重合体の面積平均粒子径が 0.3~2.5 μm であって、成分 (C) はその分子量が 200~2000 であり且つ 500℃における加熱重量減少残さが 20% 以上で、100℃~300℃に溶融点を持ち、成分 (A) 中に円または楕円粒子状に分散し、下記式 (1) の関係を持つことを特徴とする剛性、面衝撃強度、耐熱性、流動性、外観に優れた滴下難燃性ゴム変性スチレン系樹脂組成物である。

$$0.01 \leq (Df/Dr) \leq 1.0 \dots (1)$$

(式中、Df は成分 (C) の面積平均粒子径、Dr は成分 (A) 中のゴム状重合体粒子の面積平均粒子径を表わす)

尚、上記「500℃における加熱重量減少残さ」は、後述する【実施例】「成分 (B) の分析値: (a) 加熱重量減少残さ」での定義を意味する。

【0011】

本発明において重要なことは、チャー形成能の高い難燃成分を、少量のポリフェニレンエーテルを含んだゴム変性スチレン系樹脂中に、ゴム状重合体粒子の面積平均粒子径との比が特定範囲になるよう微分散させることにある。スチレン系樹脂と適度な相溶性を有するチャー形成能の高い難燃成分を適切な範囲で微分散させ、更に少量のポリフェニレンエーテルを添加することにより、成形性の低下を殆ど招かず、耐熱性の低下もなく、また 100℃~300℃に溶融点をもつことにより燃焼時にチャー化した分散成分が連結し表面を均一に被覆する効果が高まり、結果的に滴下物の自消性の効果が高まると考えられる。また、チャー形成能の高い難燃成分の分子量を比較的小さくし、且つ混練方法や相溶化剤によって分散状態を制御することにより、より均一に微分散するようになり、その結果剛性と難燃性が向上するものと考えられる。また、ゴム変性スチレン系樹脂中のゴム状重合体と微分散した該難燃成分の各粒子径を最適範囲にすることにより、面衝撃強度を高いレベルで維持できる。メカニズムは明らかではないが、破壊時のゴム状重合体粒子のクレーズ発生領域と該難燃成分の位置がクレーズからクラックへの進行を妨げるものと考えられる。また、微分散した難燃成分が、表面近傍に多数存在することにより、金型との密着性が低減され離型性が向上するものと考えられる。

以上の効果から、剛性、面衝撃強度、耐熱性、薄肉流動性、離型性に優れた滴下自消性ゴム変性スチレン系樹脂組成物の達成が可能となる。

【発明の効果】

【0012】

本発明の滴下自消性ゴム変性スチレン系樹脂組成物は、滴下自消性、剛性、面衝撃強度、耐熱性、流動性、及び離型性のバランスに優れた効果を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明について詳細に説明する。まず、本発明におけるゴム変性スチレン系樹脂 (A) とは、スチレン系樹脂マトリクス中にゴム状重合体粒子が分散しており、ゴム状重合体の存在下にスチレン系単量体を重合させることにより製造することができる。

本発明におけるスチレン系単量体としては、スチレンの他、 α -メチルスチレン、 α -メチル p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン、イソブチルスチレン、t-ブチルスチレンあるいはプロモスチレン、クロロスチレン、インデンなどが例示できるが、スチレンが好ましい。これらのスチレン系単量体は一種もしくは二種以上使用することができる。

【0014】

また、必要に応じ、スチレン系単量体と共重合可能な他の不飽和単量体と組み合わせて使用しても良い。共重合可能な他の不飽和単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸やアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等の (メタ) アクリル酸エステルなどの不飽和カルボン酸のアルキルエステル、更にアクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン

酸、フェニルマレイミドなどがあげられる。これらは、2種以上組み合わせて使用することができる。これら、スチレン系単量体と共重合可能な不飽和単量体は、50重量%以下であることが好ましい。

【0015】

ゴム状重合体とは、ポリブタジエン、ポリイソプレン、天然ゴム、ポリクロロプレン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などを使用することができるがポリブタジエンまたはスチレン-ブタジエン共重合体が好ましい。ポリブタジエンは、シス含有率の高いハイシスポリブタジエン、シス含有率の低いローシスポリブタジエンの双方を用いることができる。また、スチレン-ブタジエン共重合体は、ランダム構造、ブロック構造の双方を用いることができる。これらのゴム状重合体は一種もしくは二種以上使用することができる。また、ブタジエン系ゴムを水素添加した飽和ゴムを使用することもできる。

【0016】

ゴム変性スチレン系樹脂がハイインパクトポリスチレン(HIPS)系樹脂の場合、これらのゴム状重合体の中で特に好ましいのは、シス1,4結合が90モル%以上で構成されるハイシスポリブタジエンである。該ハイシスポリブタジエンにおいては、ビニル1,2結合が6モル%以下で構成されることが好ましく、3モル%以下で構成されることが特に好ましい。また該ハイシスポリブタジエンの構成単位に関する異性体であるシス1,4、トランス1,4、ビニル1,2構造を有するものの含有率は、赤外分光光度計を用いて測定し、モレロ法によりデータ処理することにより算出できる。また、該ハイシスポリブタジエンは、公知の製造法、例えば有機アルミニウム化合物とコバルトまたはニッケル化合物を含んだ触媒を用いて、1,3ブタジエンを重合して容易に得ることができる。

【0017】

ゴム変性スチレン系樹脂中に含まれるゴム状重合体の含有量(a)は、HIPS系樹脂の場合、3~10重量%が好ましく、更に好ましくは4~8重量%である。ゴム状重合体の含有量が3重量%より少ないとスチレン系樹脂の耐衝撃性が低下し、また10重量%を越えると剛性が低下する。

ゴム状重合体粒子は、スチレン系樹脂マトリクス樹脂中に粒子状に分散している。ゴム状重合体粒子の面積平均粒子径は0.3~2.5 μm の範囲にあることが好ましく、0.4~2.0 μm の範囲にあることが特に好ましい。該粒子径が0.3 μm 未満では耐衝撃性が低下し、又2.5 μm を超えると剛性、難燃性が低下する。

ゴム変性スチレン系樹脂中の溶剤不溶分の割合(b)は、溶剤にはメチルエチルケトン/メタノール混合溶液を用い、不溶分割合10~26重量%が好ましく、より好ましくは15~20重量%である。その割合(b)が10重量%より少ないと耐衝撃性が低下し、また26重量%を越えると剛性が低下する。

【0018】

尚、上記「ゴム変性スチレン系樹脂中の溶剤不溶分の割合(b)」は、後述する【実施例】「成分(A)の分析値:(3)溶剤不溶分の割合(%) (ゲル含量と定義)」での定義を意味する。

また、ゴム変性スチレン系樹脂中のゴム状重合体含有量(a)と上記溶剤不溶分(b)の割合は、 $[(b)/(a)] \leq 3.5$ であることが耐衝撃性に好ましい範囲である。

ゴム変性スチレン系樹脂のトルエン中での膨潤指数(e)は9.0~11.0の範囲が好ましく、9.5~10.5が更に好ましい。9.0未満であると、耐衝撃性が低下し、11.0を超えると剛性が低下する。

尚、上記「ゴム変性ポリスチレンのトルエン中での膨潤指数(e)」は、後述する【実施例】「成分(A)の分析値:(6)ゴム変性ポリスチレンのトルエン中での膨潤指数」での定義を意味する。

【0019】

本発明において、最も耐衝撃性、流動性バランスが良好な範囲は、上記効果の組み合わせにより、(a):ゴム状重合体含有量3~10重量%、(b):ゴム変性スチレン系樹

脂中の溶剤不溶分の割合が10～26重量%、(c) : $[(b)/(a)] \leq 3.5$ 、(d) : ゴム変性スチレン系樹脂中に分散しているゴム状重合体の平均粒子径が0.3～2.5 μm 、(e) : トルエン中での膨潤指数が9.0～11.0になることである。

スチレン系樹脂の分子量は、還元粘度で0.4～0.8 dl/gの範囲にあることが好ましく、更に好ましくは0.45～0.7 dl/gの範囲である。還元粘度の測定条件は、トルエン溶液中で30℃、濃度0.5 g/dlの条件で測定する。

ゴム変性スチレン系樹脂の製造方法は特に制限されるものではないが、ゴム状重合体の存在下、スチレン系単量体（および溶媒）を重合する塊状重合（または溶液重合）、または反応途中で懸濁重合に移行する塊状-懸濁重合、またはゴム状重合体ラテックスの存在下、スチレン系単量体を重合する乳化グラフト重合にて製造することができる。塊状重合においては、ゴム状重合体とスチレン系単量体および必要に応じて有機溶媒、有機過酸化剤、連鎖移動剤を添加した混合溶液を完全混合型反応器または槽型反応器と複数の槽型反応器を直列に連結し構成される重合装置に連続的に供給することにより製造することができる。

【0020】

本発明におけるポリフェニレンエーテル(B)は、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)やポリ(2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体などがあげられる。ポリフェニレンエーテルの製造方法は特に限定されるものではないが、例えば2,6-キシレノールを酸化重合することにより製造できる。ポリフェニレンエーテルの分子量は、還元粘度で0.2～0.7 dl/gの範囲にあることが好ましく、更に好ましくは0.3～0.6 dl/gの範囲である。ここで還元粘度の測定条件は、クロロホルム溶液中で30℃、濃度0.5 g/dlの条件である。

ポリフェニレンエーテル(B)の添加量は(A)ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して、0.1～8重量部が好ましい。添加量が0.1重量部を未満であると滴下自消性と面衝撃強度が低下し、8重量部を超えると、薄肉流動性が悪化する。

【0021】

本発明において、ハロゲン化合物を有さない難燃成分(C)は、成分(C)が成分(A)中に粒子状に分散し、且つ成分(A)中に分散するゴム状重合体の面積平均粒子径(Dr)と成分(C)の面積平均粒子径(Df)との間に、下記式(1)の関係を持つことが、特に面衝撃強度を高く保つために必要である。

$$0.01 \leq (Df/Dr) \leq 1.0 \dots (1)$$

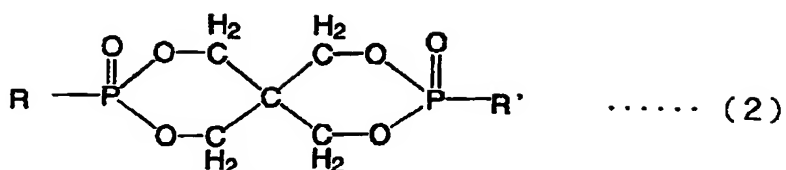
(式中、Dfは成分(C)の面積平均粒子径、Drは成分(A)中のゴム状重合体粒子の面積平均粒子径を表す)

更に好ましい(Df/Dr)の範囲は、0.04以上0.5以下である。(Df/Dr)の値が0.01を下回ると、面衝撃強度、耐熱性の低下傾向があり、また1.0を上回ると、面衝撃強度、剛性、滴下自消性のバランスが悪化する。また、成分(C)の500℃における加熱重量減少残さが20%以上であることが好ましく、更に好ましくは加熱重量残さが30%以上である。加熱重量残さが20%未満であると滴下自消性が低下する。また、成分(C)は100℃～300℃に溶融点を持つことが好ましく、溶融点が100℃未満であると耐熱性が低下し、また300℃より高いと面衝撃強度、剛性、外観が低下する。また、成分(C)の分子量は200～2000であることが好ましく、分子量が200を下回ると金型汚染が発生し易くなり、2000を超えると難燃性が低下する。

【0022】

成分(C)は、上記を満足するものであれば特に限定されない。例としては、下記式(2)、(4)であらわされるリン系難燃剤があげられる。

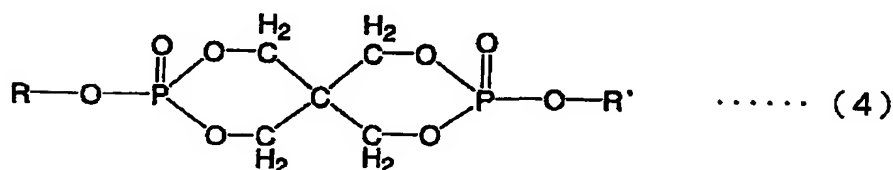
【化3】



(式中、RおよびR' は同一もしくは異なってもよく、炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～15のアリール基を示す)

【0023】

【化4】



(式(4)中、RおよびR' は同一もしくは異なってもよく、炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～15のアリール基を示す)

【0024】

式(2)、(4)における、R、R' の例としては、炭素数1～12のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、ネオペンチル等が挙げられる。炭素数5～10のシクロアルキル基としては、シクロヘキシル、シクロオクチル等が挙げられる。炭素数7～20のアラルキル基としては、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、ナフチルメチル、2-フェニルイソプロピル等が挙げられる。炭素数6～15のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル、キシリル、トリメチルフェニル、ジ-tert-ブチルフェニル、ジ-tert-ブチルフェニル等が挙げられる。

【0025】

これらの中でも、式(2)であらわされるリン系難燃剤が特に好ましく、更にRがメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチルやシクロヘキシル、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、2-フェニルイソプロピルであることが好ましく、更に好ましくはベンジル及びフェネチルである。

式(2)により表されるの難燃剤の製法は、一般的に隣接ジオール骨格に例えばR、R' に相当するアルキル、シクロアルキル、アラルキルまたはアリールホスホン酸ジクロリドを反応させることにより得られる。これらの反応は、例えば特開昭54-157156号公報、特開昭53-39698号公報に開示されている。具体的には、ペンタエリスリトールに、メチルホスホン酸ジクロリド、フェニルホスホン酸ジクロリド、ベンジルホスホン酸ジクロリド等を反応させることにより得られる。

【0026】

また、式(4)により表されるの難燃剤の製法は、一般的に隣接ジオール骨格にオキシ塩化リンを反応させた後に、例えばR、R' に相当するフェノール性水酸基等を反応させることにより得られる。これらの反応は、例えば特開平9-183786号公報やJ. Org. Chem.、24巻、630～635ページ(1959)に記載されている方

法がある。具体的には、ペンタエリスリトールにオキシ3塩化リンを反応させた後、フェノール、2,6-ジメチルフェノール、クレゾール等を反応させることによって得られる。

本難燃樹脂組成物は成分(A)、成分(B)、成分(C)の他、成分(D)を補助的な難燃剤として用いることにより更に難燃性及び機械的物性バランスが好ましくなる。

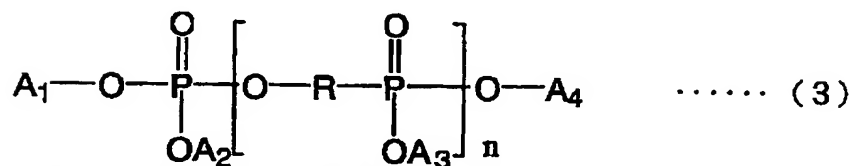
【0027】

成分(D)として用いる難燃剤は成分(C)以外のリン系難燃剤や無機系難燃剤、シリコン系難燃剤があげられるが特に制限はない。リン系難燃剤としては、有機リン、赤リン、無機系リン化合物があげられる。有機リンの例としては、例えば、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等を挙げることができる。より具体的には、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、メチルジブチルホスフェート、エチルジプロピルホスフェート、ヒドロキシフェニルジフェニルホスフェート、トリスノニルフェニルホスフェートなどのリン酸エステルやメチルネオペンチルホスファイト、ペンタエリスリトールジエチルジホスファイト、ジネオペンチルハイポホスファイト、フェニルピロカテコールホスファイトなどを挙げることができ、更には、

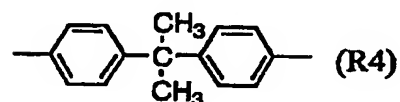
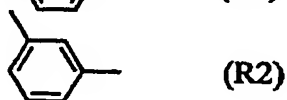
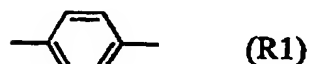
【0028】

縮合リン酸エステル系難燃剤は、下記式(3)の化合物が挙げられ、式(3)の具体例としては、ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノールAビス(ジ-2,6-ジキシレニルホスフェート)、ビスフェノールAビス(ジクレジルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジ-2,6-ジキシレニルホスフェート)等が挙げられる。

【化5】



(式中、nは1~10の正数であり、A1~A4は各々独立に、フェニル基、トリル基またはキシリル基である。また、nが2以上の場合、複数あるA3は各々同一でも異なってもよい。またRは下記式(R1)~(R4)から選ばれる基である)



【0029】

赤リンとは、一般の赤リンの他に、表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マ

グネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンよりえらばれる金属水酸化物の被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の液膜の上に熱硬化性樹脂の被膜で二重に被覆処理されたものなども好適に用いることができる。

本発明において使用する上記無機系リン酸塩は、ポリリン酸アンモニウムが代表的である。

これらリン系難燃剤は単独または2種類以上を併用して用いることができる。

【0030】

無機系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、ムーカルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化アンチモン等が挙げられる。

これらは、1種でも2種以上を併用してもよい。この中で特に、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれたものが好ましい。

【0031】

更に、シリコン系難燃剤としては、例えば、 $RSiO$ を含む化合物が挙げられ、 R は例えば、フェニル基、キシリル基等のアリール基、メチル基、プロピル基等のアルキル基、また、アルケニル基等がある。一般的に、ポリオルガノシロキサン類があげられる。

これらハロゲン化合物を含有しない難燃成分(D)の中でも特に好ましいのは、式(3)で表される縮合リン酸エステルであり、特に好ましい化合物はビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノールAビス(ジー2, 6-ジキシレニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジー2, 6-ジキシレニルホスフェート)である。

【0032】

本発明においては、成分(A)と成分(C)の分散粒子径の関係が最も重要である。成分(A)ゴム変性スチレン系樹脂中のゴム状重合体粒子の粒子径のコントロールは公知の方法で実施できる。例えば、ゴム変性スチレン系樹脂を塊状重合(または溶液重合)や塊状-懸濁重合する場合は、重合の進行に伴ってゴム状重合体粒子を相転作用によって作り出す際、系の粘度や反応器の攪拌回転数による操作、開始剤等によるグラフト反応の操作、あるいはこれらの組み合わせにより所望の範囲にコントロールすることができる。また、ゴム状重合体ラテックスの存在下、スチレン系単量体を重合する乳化グラフト重合にて製造する場合は、初期のゴム状重合体ラテックスの粒子径によってコントロールすることができる。

これらのゴム状重合体の粒子径は、単分散に近い形態、粒子径分布の広い形態、2山分布を有する形態いずれも可能であるが、粒子径分布の広い形態、2山分布を有する形態が面衝撃強度が強くなり特に好ましい。

【0033】

一方、成分(C)の分散状態は、成分(A)の分散の関係により、面衝撃強度を向上させる上において重要で、また、それ自身においては、滴下難燃性、剛性、外観を良好に保つために重要である。即ち、より適度に微分散させることが必要である。分散粒径のコントロールは、混練による方法、及び/または相溶化剤による方法があげられる。混練により分散粒子を所望の範囲に微粒子化する方法は、2軸押出機を用いること、混練温度を成分(C)の熔融温度付近の温度にし、混練時のせん断によりコントロールする方法などが挙げられる。

また、相溶化剤成分(E)により成分(C)の分散粒径をコントロールすることもでき

る。相溶化剤としては、極性基を有する構造単位を必須単位とした（共）重合体成分であることが好ましい。極性基を有する構造単位を必須単位とした重合体成分とは、例えば（メタ）アクリル酸単位、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位、（メタ）アクリロニトリル単位、無水マレイン酸単位、Nフェニルマレイミド単位、エポキシ基を有する単位、アミド基を有する単位等が挙げられ、これらは単独に用いても、2つ以上を共重合させた重合体としても良い。また、スチレン系単位等非極性単位との共重合体とすることも可能である。

【0034】

これらの中でも、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位からなる重合体、および該単位とスチレンとの共重合体、アクリロニトリルとスチレンとの共重合体が好ましい。（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位からなる重合体の場合、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、2エチルヘキシルアクリレートの単独重合体及び共重合体、またはスチレンとの共重合体が好ましい。アクリロニトリルとスチレンの共重合体の場合、スチレンとアクリロニトリルの組成比を、1～30重量%の範囲で広く有し、且つ平均アクリロニトリル重量%が5～20重量%である共重合体も相溶性の点から好ましい。共重合の形は、ポリスチレンに極性成分がブロックまたはグラフト重合した重合体のいずれも可能である。成分（E）の重量平均分子量は1000～50000の範囲にあることが好ましい。

【0035】

各成分の添加量は、成分（A）100重量部に対し、成分（B）0.1～8重量部、成分（C）0.5～10重量部が好ましく、更に好ましくは成分（B）が0.5～5重量部、成分（C）が1～7重量部である。成分（B）の配合量が0.1重量部未満であると滴下自消性、面衝撃強度が低下し、8重量部より多いと薄肉流動性が低下する。成分（C）の配合量が0.5重量部未満であると滴下難燃性が悪化し、10重量部より多いと面衝撃強度が低下する。

成分（D）を使用する場合0.1～8重量部配合するのが好ましく、特に1～6重量部配合するのが好ましい。

成分（D）が0.1重量部未満だと難燃性が向上せず、又8重量部を超えると耐衝撃性が低下する。

【0036】

本発明の難燃樹脂組成物の製造方法としては、特に制限はないが、例えば成分（A）、（B）、（C）（及び必要に応じ成分（D））を一括ブレンドし、2軸押出機で熔融混練する方法や成分（A）、（B）、（C）をブレンドし、2軸押出機で熔融混練する途中で必要に応じ成分（D）をサイドフィードする方法、また同様に成分（A）、（B）を熔融混練する途中で成分（C）（及び必要に応じ成分（D））をサイドフィードする方法、更には、成分（A）+（B）+（C）の一部をブレンドし、2軸押出機で熔融混練する途中で成分（C）の残分（及び必要に応じ成分（D））をサイドフィードする方法などがあげられる。

また、ゴム変性スチレン系樹脂を製造する過程で、成分（B）、（C）及び／又は成分（D）を直接第1の反応機に供給する方法や反応機と反応機の連結ラインから注入する方法、更には最終反応機からペレット化するまでのラインから注入する方法もとすることも可能である。

なお、本発明のゴム変性スチレン系樹脂を得るにあたり、必要に応じシリコンオイル、ミネラルオイル、可塑剤、潤滑剤、酸化防止剤等の添加剤を重合過程の任意の位置で添加することができ、また、押出機で熔融混練する際に添加することも可能である。

【実施例】

【0037】

以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。なお、本発明は実施例により限定されるものではない。以下に用いる部数は重量部とする。

尚、本発明の実施例における測定方法は以下のとおりである。

以下に記す%は、特に断らない限りは重量%を意味する。

成分 (A) の分析値:

(1) ゴム状重合体中のシス 1, 4 結合量 (%)

赤外分光光度計を用いて測定し、モレロ法によりデータ処理することにより算出した。

(2) スチレン系樹脂中のゴム状重合体の含有量 (%) (ゴム含量と定義)

ブタジエンセグメントの結合様式を踏まえた上で、熱分解ガスクロマトグラフィーを測定し、ブタジエンセグメント量からゴム状重合体の含有量を算出した。

【0038】

(3) 溶剤不溶分の割合 (%) (ゲル含量と定義)

ゴム変性スチレン系樹脂約 1 g (W) を精秤し、メチルエチルケトン/メタノール混合溶媒 (混合重量比 90/10) 20 ml を加え、振とう機で 60 分かけ溶解させる。次に、R20A2 型ローターを備えた日立製作所製 himac CR20 型遠心分離機を用い、0℃、20,000 rpm で 60 分遠心分離後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、沈殿した不溶分重量を精秤する (Wc)。ゲル含量は以下の式により求める。

$$\text{ゲル含量 (b)} = Wc / W \times 100$$

(4) ゴム量に対するゲル含量の割合

(2) より求めたゴム含量 (a) と (3) より求めたゲル含量 (b) により、次の式により求めた。

$$\text{ゴム量に対するゲル量の割合} = [(b) / (a)]$$

【0039】

(5) ゴム状重合体の面積平均粒子径

四酸化オスミウムで染色した難燃性ゴム変性スチレン系難燃樹脂組成物から厚さ 75 nm の超薄切片を作成、電子顕微鏡撮影し、倍率 10000 倍の写真 (図 1 参照) にした。写真中、黒く染色された粒子が成分 (A) 中に含まれるゴム状重合体である。図 1 に示す写真から成分 (A) 中のゴム状重合体粒子の粒子径を測定し、数式 (N1) により面積平均粒子径を算出した。

$$\text{平均粒子径} = \sum n_i D_{ri}^3 / \sum n_i D_{ri}^2 \quad (N1)$$

ここで、 n_i は粒子径 D_{ri} のゴム状重合体粒子の個数、また、粒子径 D_{ri} は写真中の粒子面積から円相当径とした時の粒子径である。本測定は、写真を 200 dpi の解像度でスキャナーに取り込み、画像解析装置 IP-1000 (旭化成社製) を用いて粒子解析ソフトを用いて測定した。

【0040】

(6) ゴム変性スチレン系樹脂のトルエン中での膨潤指数

ゴム変性スチレン系樹脂約 1 g を遠心分離用沈殿管に入れ、トルエン 20 ミリリットル加え、振とう機で 60 分かけ溶解させる。次に、R20A2 型ローターを備えた日立製作所製 himac CR20 型遠心分離機を用い、0℃、20,000 rpm で 60 分遠心分離後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、膨潤したトルエン不溶分重量を精秤する (Ws)。次に、膨潤したトルエン不溶分を真空乾燥機に入れ、130℃、1 時間常圧乾燥した後、30 分真空乾燥し、乾燥後のトルエン不溶分重量を精秤する (Wd)。膨潤指数は以下の式により求める。

$$\text{膨潤指数} = Ws / Wd$$

(7) 還元粘度

還元粘度はスチレン系樹脂の分子量の指標となる。(3) 溶剤不溶分の割合にて得られる遠心分離後の上澄み液にメタノールを添加し、スチレン系樹脂を析出させる。濾過後、乾燥させ試料とし、トルエン溶液中で 30℃、濃度 0.5 g/dl の条件で測定した。

【0041】

成分 (C) の分析値:

(a) 加熱重量減少残さ

熱重量天秤試験 (TGA 法) を用いて測定し、チャー形成能力の指標とした。島津製作所製熱重量測定装置 TGA-50 を用い、窒素 20 ml/分の気流下、10℃/分にて昇

温し、500℃での残量(%)を加熱重量残さとした。

(b) 溶融点

示差熱試験(DSC法)を用いて測定した。島津製作所製熱流束示差走査熱量計DSC-50を用い、窒素20ml/分の気流下、10℃/分にて昇温し、ベースラインと吸熱ピーク立ち上がり部の各接線の交点とした。

【0042】

(c) 面積平均粒子径

四酸化オスミウムで染色した難燃性ゴム変性スチレン系樹脂組成物から厚さ75nmの超薄切片を作成、電子顕微鏡撮影し、倍率10000倍の写真(図1参照)とした。写真中、黒く染色された粒子が成分(A)中に含まれるゴム状重合体であり、白く抜けた穴が(C)成分である。(C)成分は超薄切片作成時、切片から脱離する場合があり、その場合白く抜けた穴となる。ここで測定対象の(C)成分は、グレー色に染色されている粒子及び白く抜けた穴とする。図1に示す写真から(C)成分の粒子径を測定し、数式(N2)により平均粒子径を算出した。

$$\text{平均粒子径} = \sum n_i D_{fi}^3 / \sum n_i D_{fi}^2 \quad (N2)$$

ここで、 n_i は粒子径 D_{fi} の(C)成分粒子の個数、また、粒子径 D_{fi} は写真中の粒子面積から円相当径とした時の粒子径である。本測定は、写真を200dpiの解像度でスキャナーに取り込み、画像解析装置IP-1000(旭化成社製)を用いて粒子解析ソフトを用いて測定した。

【0043】

難燃性ゴム変性スチレン系樹脂組成物の性能評価方法:

各種性能の評価方法については以下に示すとおりである。剛性は曲げ弾性率で、耐衝撃性はシャルピー衝撃強度及び面衝撃強度で、耐熱性は加熱変形温度で、流動性はメルトフローレートで、外観は光沢値及び光沢値の低下度合いを測定することにより評価した。

(1) シャルピー衝撃強度

ペレットを成形機J100E-P(日本製鋼社製)で、シリンダー温度220℃、金型温度45℃(ISO294-1の条件)にて成形し、試験はISO179に基づき実施した。

(2) 面衝撃強度

成形機IS-55EPN(東芝機械社製)で、金型温度を45℃、シリンダー温度220℃の条件にて、70mm×150mm×2mm厚みの試験片を作成した。試験はデュポン式ダート試験機(東洋精機社製)を用い、撃心受け台直径9.4mm、撃心突端の直径6.2mm、荷重1kgの条件で、試験片中央部に対してミサイルを落下させ、試験片が50%破壊を示す荷重により、破壊エネルギーを求めた。なお、測定上限界は50kg・cmである。

【0044】

(3) 曲げ弾性率

ISO178に基づき測定した。

(4) 加熱変形温度

(1)で得られるISO試験片を用い、ISO75-2に基づき測定した。

(5) スパイラルフロー

厚さ2mmのスパイラル状のキャビティを有する金型を使用し、射出成形機J100E-P(日本製鋼社製)にて、温度220℃、金型温度40℃、射出圧力770kg/cm²の条件にて射出成形し、成形されたスパイラルの長さを測定した。薄肉流動性の尺度とした。

【0045】

(6) 離型性

離型性の評価は、射出成形時に成形品を取り出す際、成形品内部に生じる離型抵抗の大きさにより発生する傷の程度により判断した。具体的には、外形で縦50mm、横90mm、深さ40mm、肉厚2mmの箱状の成形品でかつ、横の位置に30mm間隔で厚さ1

mmのリップを2枚有する金型を用いた。射出成形は成形機J100E-P（日本製鋼社製）で、温度220℃、金型温度45℃にて実施した。離型性の評価は、成形品内部に生じた離型時の傷の程度を以下の基準に従って行った。尚、該評価は傷を目視で判定するのに分かりやすいように黒色に着色して実施した。

◎：傷は全く発生しない

○：成形品内部のコーナー部分に点状にわずかに傷が確認できる。

△：成形品内部のコーナー部分に2mm以下の線状の傷がわずかに確認できる。×：成形品内部のコーナー部分に2mmより大きな傷が線状に確認できる。

【0046】

（7）難燃性及び滴下自消性

米国アンダーライターズ・ラボラトリー・インコーポレーションより出版された「UL94安全規格：機器の部品用プラスチック材料の燃焼試験」の7～10項目に記載の94V-2（以下「V-2」）基準に従い、1.5mm短冊試験片にて測定した。

また、滴下自消性はV-2試験時、一回目接炎での燃焼している滴下物が落下した時間からそれが消火するまでの時間とした。滴下自消性の評価は、滴下物の自消時間により、以下の基準を設け行った。

◎：消炎時間10秒未満

○：消炎時間10秒以上30秒未満

△：消炎時間30秒以上60秒未満

×：消炎時間60秒以上

【0047】

実施例、比較例で用いた原材料は以下のものを用いた。

（1）ゴム変性スチレン系樹脂

ゴム変性スチレン系樹脂（HIPS1～HIPS6）は参考例1～6の方法にて製造した。

【参考例1】HIPS1の製造方法

スチレン単量体85重量%にローシスポリブタジエンゴム（残留不飽和結合が1,4-シス36%、1,4-トランス52%、1,2-ビニル12%で、ムーニー粘度が55、5%スチレン溶液粘度が165センチポイズのもの）を2.0重量%溶解した溶液に、エチルベンゼン12重量%、1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサン（日本油脂社製：商品名パーヘキサ3M）0.03重量%、 α -メチルスチレンジイマー0.10重量%および酸化防止剤0.05重量%を加えた原料液を、内容積6リットルの攪拌機付き槽型第1反応器に連続的に2リットル/hr.にて供給し、第1反応器出口の固形分濃度30%とするよう、温度を調節し、相転換を完了させ粒子を形成させた。また、第1反応機の攪拌数は、ゴム状重合体粒子径が所望になるよう適宜調整した。更に、内容積6リットルの攪拌器付き槽型第2反応器、及び同型、同容量の第3反応器にて重合を継続させた。その際、第2、第3反応器出口の固形分濃度を各々50～60%、70～79%になるよう槽内温度を調整した。次いで、230℃の真空脱揮装置に送り未反応スチレン単量体および溶媒を除去し、押出機にて造粒し、ゴム強化スチレン系樹脂組成物を得た。該HIPSの分析値は表1に示すとおりである。

【0048】

【参考例2】HIPS2の製造方法

参考例1において、ゴム量、1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサンと α -メチルスチレンジイマーの添加量、及び第1反応機の攪拌数を適宜調整して、表1に示す性質のHIPS2を得た。

【参考例3】HIPS3の製造方法

参考例1において、使用するゴムをハイシスポリブタジエンゴム（残留不飽和結合が1,4-シス96%、1,4-トランス2%、1,2-ビニル2%で、ムーニー粘度が43、5%スチレン溶液粘度135センチポイズのもの）に変更し、1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサンと α -メチルスチレンジイマーの添

加量、及び第1反応機の攪拌数を適宜調整して、表1に示す性質のHIPS3を得た。

【0049】

〔参考例4～6〕HIPS4～6の製造方法

参考例1において、ゴム量、1、1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサノールと α -メチルスチレンダイマーの添加量、及び第1反応機の攪拌数を適宜調整して、表1に示す性質のHIPS4～6を得た。

(2) 成分(B) ポリフェニレンエーテル

ポリフェニレンエーテル(PPE)は参考例7の方法により製造した。

〔参考例7〕

酸素吹き込み口を反応機底部に有し、内部に冷却用コイル、攪拌羽根を有するステンレス製反応機の内部を窒素で充分置換したのち、臭化第2銅54.8g、ジ-*n*-ブチルアミン1110g及びトルエン20リットル、*n*-ブタノール16リットル、メタノール4リットルの混合溶媒に、6-キシレノール8.75kgを溶解して反応機に仕込んだ。攪拌しながら反応機内部に酸素を吹き込み続け、内温を30℃に制御しながら180分間重合を行った。重合終了後、析出したポリマーを濾別した。これにメタノール/塩酸混合液を添加し、ポリマー中の残存触媒を分解し、さらにメタノールを用いて充分洗浄した後乾燥し、粉末状のポリフェニレンエーテルを得た(PPEと称する)。還元粘度 η_{sp} は0.55dl/gであった。

【0050】

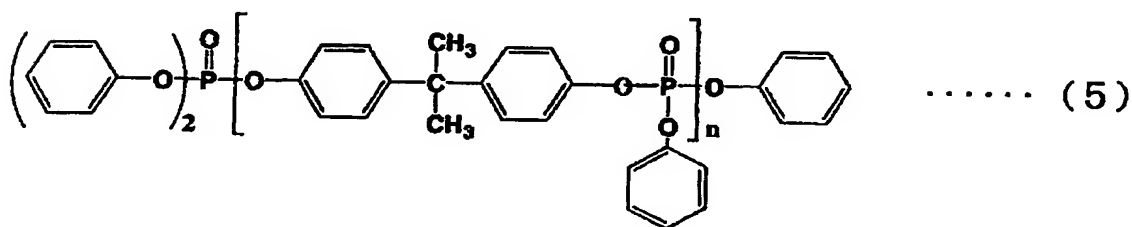
(3) 成分(C)

上記式(2)で表される成分(C)(C-1～C-4)は表2に示すR、R'の置換基を有するものを使用した。性状を表2にまとめた。また、上記式(3)で表わされる成分(C)(C-5)についても表2に示すR、R'の置換基を有するものを使用した。性状を表2に記した。

(5) 成分(D)

D-1: 下記式(5)の化合物を用いた。市販の大八化学(株)製、商品名CR741を用いた。ここで、*n*は*n*=1のものが85重量%、*n*≥2が13重量%であった。500℃における加熱重量残さは4%、常温で液体であり、分子量(平均値)は739である。

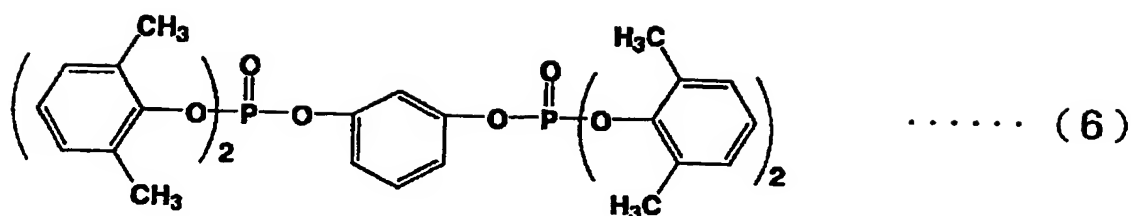
【化6】



【0051】

D-2: 下記式(6)の化合物を用いた。市販の大八化学(株)製、商品名PX200を用いた。500℃における加熱重量残さは4%、融点は96℃であり、分子量は686である。

【化7】



(5) 成分 (E)

E-1: スチレンとアクリル酸エステル化合物との共重合体として、東亜合成社製の ARUFON/XFM-920 ($T_g = 51^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量 3800) を使用した。

E-2: プチルアクリレートと2エチルヘキシルアクリレートの共重合体として、東亜合成社製の ARUFON/UP-1021 ($T_g = -71^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量 1600) を使用した。

【0052】

[比較例 1~2]

表3の組成比の成分(A)、(C)、及び離型剤としてステアリン酸亜鉛0.2部を、一括混合し、二軸押出機(ウエルナー社製 ZSK 25mm、 $L/D = 42$)を用い、 250°C で溶融押出を行い、ペレットを得た。この際、スクリー回転数は 300rpm 、吐出量は 10kg/hr であった。このようにして得られたペレットを前述の射出成形機を用い、各成形試験片を作成し、物性及び難燃性評価を実施した。結果を表3に示す。比較例1では成分(B)を有しないため滴下自消性が悪く、比較例2では成分(C)を多く有しているため滴下自消性はある程度良いが、成分(B)を有していないため面衝撃強度が悪い。

[実施例 1]

表3に示すとおり、成分(B)配合し、その他は表3に示すとおりに変更した以外は、比較例1と同様の方法で押出、成形、試験を実施した。結果を表3に示す。いずれも、良好な物性バランス、良好な滴下自消性を有している。

【0053】

[実施例 2~3]

表3に記した組成、混練条件に変更した以外は実施例1と同様の方法で押出、成形、試験を実施した。いずれも、良好な物性バランス、良好な滴下難燃性能を有している。

[比較例 3]

表3に記した混練条件に変更した以外は実施例1と同様の方法で押出、成形、試験を実施した。混練条件により難燃成分(C)の分散粒子径が大きくなり、その結果粒子径比(D_f/D_r)は本発明の範囲を超えてしまったため、シャルピー衝撃強度、面衝撃強度、滴下自消性が悪化する。

[比較例 4]

難燃成分(C)を無くし、その他表3に記した以外は実施例1と同様の方法で押出、成形、試験を実施した。難燃成分(C)が無い場合、難燃性が悪化する。

【0054】

[実施例 4~8、比較例 5~6]

使用するゴム変性スチレン系樹脂(A)を表1、表3、表4に記したものに変更した以外は実施例1と同様の方法で押出、成形、試験を実施した。ゴム変性スチレン系樹脂中のゴム状重合体の分散粒子径が本発明の範囲を超えた比較例5においては、曲げ弾性率及び難燃性が悪化する。また、混練条件により粒子径比(D_f/D_r)は本発明の範囲を超えてしまったため比較例6においては難燃性が悪化する。

[実施例 9~15]

使用する難燃成分(C)、混練条件を表5に記したとおり変更した以外は、実施例1と

同様の方法で押出、成形、試験を実施した。いずれも、良好な物性バランス、良好な滴下自消性を有している。

【0055】

[比較例 7～9]

成分 (B)、成分 (C) の配合量を表 6 に記したとおり変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で一括混合、押出、成形、試験を実施した。比較例 7、9 では、成分 (B) の量が本発明の範囲を超えているため、流動性 (スパイラルフロー) が悪化する。比較例 8 では、難燃成分 (C) の添加量が本発明の範囲を超えているため、耐衝撃性 (シャルピー衝撃強度、面衝撃強度) が悪化する。

[実施例 16～17]

表 7 記載の組成の成分 (A)、(B)、(C) 及び離型剤としてステアリン酸亜鉛 0.2 部を混合し、また成分 (D) は押出し機途中からサイドフィードして 250℃ で熔融押出を行った。その他は実施例 1 と同様の方法で成形、試験を実施した。いずれも、良好な物性バランス、良好な滴下自消性を有していた。

【0056】

[実施例 18]

表 7 記載の組成の成分 (A)、(B)、(C)、(D) 及び離型剤としてステアリン酸亜鉛 0.2 部を一括混合し、その他は実施例 1 と同様の方法で成形、試験を実施した。いずれも、良好な物性バランス、良好な滴下自消性を有していた。

[比較例 10]

表 7 記載の組成の成分 (A)、(B) 及び離型剤としてステアリン酸亜鉛 0.2 部を混合し、また成分 (D) は押出し機途中からサイドフィードして 250℃ で熔融押出を行った。その他は実施例 1 と同様の方法で成形、試験を実施した。難燃成分 (C) を有していないため難燃性が悪化した。

【0057】

[比較例 11]

表 7 記載の組成の成分 (A)、(B)、(C) 及び離型剤としてステアリン酸亜鉛 0.2 部を混合し、また成分 (D) は押出し機途中からサイドフィードして 250℃ で熔融押出を行った。その他は実施例 1 と同様の方法で成形、試験を実施した。成分 (D) の添加量が本発明の範囲を超えているため、耐衝撃性、耐熱性が悪化した。

[実施例 19～20]

表 7 記載の組成で一括混合した以外は、実施例 1 と同様の方法で押出、成形、試験を実施した。いずれも、良好な物性バランス、滴下自消性を有している。

【0058】

【表 1】

表 1

	参考例 1 HIPS1	参考例 2 HIPS2	参考例 3 HIPS3	参考例 4 HIPS4	参考例 5 HIPS5	参考例 6 HIPS6
シス 1,4 結合 量 (%)	35	35	98	35	35	35
(a) ゴム含量 (%)	3	5	8	8	6	10
(b) ゲル含量 (%)	15	15	25	20	20	28
(b) / (a)	5.0	3.0	3.1	3.75	3.3	2.8
面積平均粒子 径 Dr (μm)	1.6	1.3	1.2	2.7	0.52	1.3
膨潤指数	10.0	10.5	10.0	11.5	9.5	11.0
還元粘度 (dl /g)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.53

【0059】

【表 2】

表 2

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
式(2)中の R、R'	ベンジル	フェニル	メチル	フェニル エチル	—
式(4)中の R、R'	—	—	—	—	フェニル
500℃重量減少残渣	29%	32%	28%	26%	35%
溶融点	255℃	265℃	248℃	250℃	194℃
分子量	317	303	241	345	335

【0060】

【表 3】

表 3

	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 3	比較例 4	実施例 4
(A) 成分 HIPS 種	HIPS2 100	HIPS2 100	HIPS2 100	HIPS2 100	HIPS2 100	HIPS2 100	HIPS2 100	HIPS2 100
(B) PPE	0	0	3	3	3	3	5	5
(C) 成分 種類 添加量	C-1 3	C-1 7	C-1 2	C-1 7	C-1 7	C-1 7	無し	C-1 3
混練条件 押出し温度(℃) 回転数 (rpm)	250 300	250 300	250 300	250 300	250 200	200 200	250 300	250 300
(C) 成分の面積平均 粒子径 Df (μm)	0.12	0.25	0.15	0.25	1.2	1.5	—	0.15
粒子径比 (Df/Dr)	0.09	0.19	0.12	0.19	0.92	1.2	—	0.12
物性値 シャルピー衝撃強度 (kJ/m ²)	9	6	10	8	6	5	12	10
面衝撃強度 (kg·cm)	20	15	30	22	20	15	50	45
曲げ弾性率 (MPa)	2,630	2,770	2,650	2,800	2,750	2,700	2,650	2,670
加熱変形温度 (℃)	75	76	76	77	77	76	77	77
スパイラルフロー (cm)	45	50	42	48	47	47	38	40
離型性	◎	◎	◎	◎	○	○	△	○
UL94 難燃性 (1.5mm 厚み) 試験結果	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	不適合	V-2
滴下物の消炎時間 (秒)	×	○	○	◎	◎	△	×	○

【0061】

【表 4】

表 4

	実施例 5	実施例 6	比較例 5	実施例 7	比較例 6	実施例 8
(A) 成分 HIPS 種	HIPS1 100	HIPS3 100	HIPS4 100	HIPS5 100	HIPS5 100	HIPS6 100
(B) PPE	5	5	5	5	5	5
(C) 成分 種類 添加量	C-1 3	C-1 3	C-1 3	C-1 3	C-1 3	C-1 3
混練条件 押出し温度 (°C)	250	250	250	250	200	250
回転数 (rpm)	300	300	300	300	300	300
(C) 成分の面積平均 粒子径 Df (μm)	0.12	0.11	0.12	0.12	1.0	0.12
粒子径比 (Df/Dr)	0.08	0.09	0.06	0.29	1.92	0.09
物性値 シャルピー衝撃強度 (kJ/m ²)	6	13	11	9	7	15
面衝撃強度 (kg·cm)	20	50	70	45	30	50
曲げ弾性率 (MPa)	3,000	2,500	2,050	2,800	2,700	2,200
加熱変形温度 (°C)	77	76	72	76	75	75
スパイラルフロー (cm)	42	40	42	41	43	39
離型性	○	○	○	○	○	△
UL94 難燃性 (1.5mm 厚み) 試験結果	V-2	V-2	不適合	V-2	不適合	V-2
滴下物の消炎時間 (秒)	○	○	△	○	×	△

【0062】

【表 5】

表 5

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
(A) 成分 HIPS 種	HIPS2 100	HIPS2 100	HIPS2 100	HIPS2 100	HIPS2 100	HIPS2 100	HIPS2 100
(B) PPE	5	5	5	5	5	7	7
(C) 成分 種類 添加量	C-2 5	C-3 5	C-4 5	C-5 5	C-1 7	C-1 3	C-1 10
混練条件 押出し温度 (°C) 回転数 (rpm)	260 300	250 300	250 300	200 300	200 300	250 300	250 300
(B) 成分の面積平均 粒子径 Df (μm) 粒子径比 (Df/Dr)	0.2 0.15	0.25 0.19	0.09 0.07	0.35 0.27	0.12 0.09	0.12 0.09	0.10 0.08
物性値 シャルピー衝撃強度 (kJ/m ²) 面衝撃強度 (kg·cm) 曲げ弾性率 (MPa) 加熱変形温度 (°C) スパイラルフロー (cm)	8 23 2,750 75 40	8 22 2,750 75 43	9 25 2,780 74 42	6 18 2,750 76 40	9 27 2,880 79 45	12 38 3,010 81 40	6 19 3,050 82 45
離型性	○	○	○	○	○	○	○
UL94 難燃性 (1.5mm 厚み) 試験結果	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
滴下物の消炎時間	○	○	○	○	○	◎	◎

【0063】

【表 6】

表 6

	比較例 7	比較例 8	比較例 9
(A) 成分 HIPS 種	HIPS2 100	HIPS2 100	HIPS2 100
(B) PPE	10	5	10
(C) 成分 種類 添加量	C-1 3	C-1 12	C-1 10
混練条件 押出し温度 (°C) 回転数 (rpm)	250 300	250 300	250 300
(C) 成分の面積平均 粒子径 D _f (μm) 粒子径比 (D _f /D _r)	0.12 0.09	0.30 0.23	0.35 0.27
物性値 シャルピー衝撃強度 (kJ/m ²) 面衝撃強度 (kg·cm) 曲げ弾性率 (MPa) 加熱変形温度 (°C) スパイラルフロー (cm) 離型性	12 50 3,100 82 30 △	5 11 2,880 78 50 ○	7 18 3,150 83 37 △
UL94 難燃性 (1.5mm 厚み) 試験結果	V-2	V-2	V-2
滴下物の消炎時間	◎	◎	◎

【0064】

【表 7】

表 7

	実施例 16	実施例 17	実施例 18	比較例 10	比較例 11	実施例 19	実施例 20
(A) 成分 HIPS 種	HIPS2 100	HIPS2 100	HIPS 100	HIPS2 100	HIPS2 100	HIPS2 100	HIPS2 100
(B) PPE	2	5	5	5	5	5	5
(C) 成分 種類 添加量	C-1 3	C-1 3	C-1 3	無し	C-1 3	C-5 5	C-5 5
(D) 成分 種類 添加量	D-1 3	D-1 7	D-2 7	D-1 7	D-1 10	無し	無し
(E) 成分 種類 添加量	無し	無し	無し	無し	無し	E-1 2	E-2 2
混練条件 押出し温度 (°C) 回転数 (rpm)	250 300	250 300	250 300	250 300	250 300	250 300	250 300
(B) 成分の面積平均 粒子径 Df (μm) 粒子径比 (Df/Dr)	0.20 0.15	0.20 0.15	0.22 0.17	— —	0.21 0.16	0.10 0.08	0.11 0.08
物性値 シャルピー衝撃強度 (kJ/m ²) 面衝撃強度 (kg·cm) 曲げ弾性率 (MPa) 加熱変形温度 (°C) スパイラルフロー (cm) 離型性	8 25 2,550 73 45 ○	6 20 2,440 70 53 ○	6 22 2,450 72 50 ○	8 25 2,420 70 50 △	4 15 2,380 68 55 ○	8 25 2,800 77 45 ○	8 27 2,750 76 45 ○
UL94 難燃性 (1.5mm 厚み) 試験結果	V-2	V-2	V-2	不適合	V-2	V-2	V-2
滴下物の消炎時間	○	◎	◎	×	◎	○	○

【産業上の利用可能性】

【0065】

本発明の滴下自消性ゴム変性スチレン系樹脂組成物は、滴下自消性、剛性、面衝撃強度、耐熱性、薄肉流動性、及び離型性のバランスに優れるため、トナーカートリッジ等の薄肉で複雑な形状の電子・電気機器内部部品として使用される V-2 材料に好適であり、ま

たオーディオ等の複雑で薄肉な形状の電子・電気機器外装用部品として使用される V-2 材料に好適である。

【図面の簡単な説明】

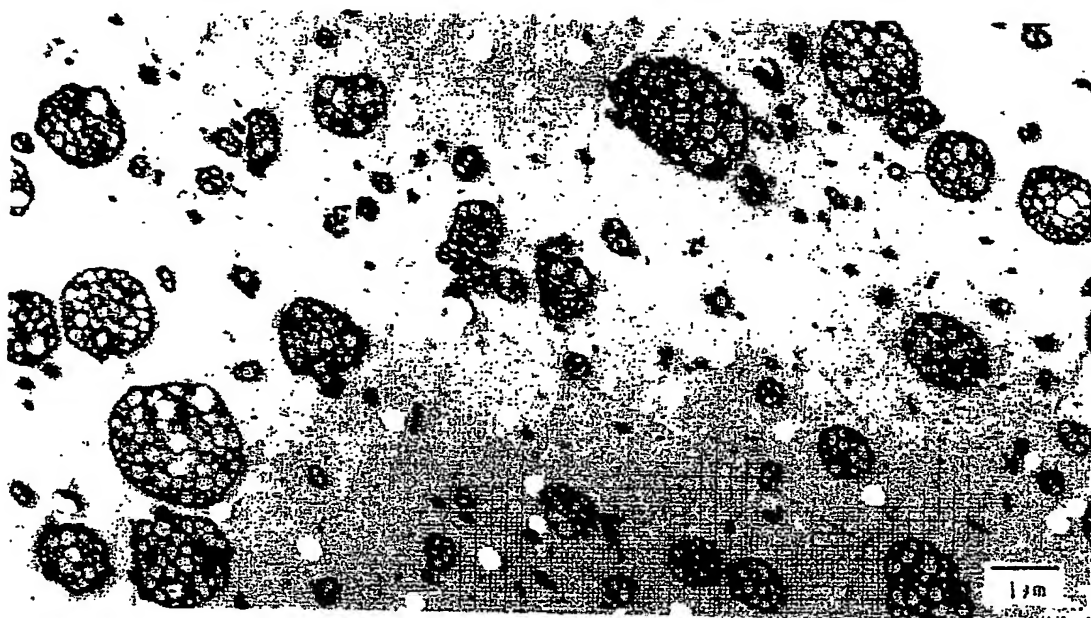
【0066】

【図1】本発明の実施例2に相当するゴム状重合体及び成分(C)の粒状構造を示した透過型電子顕微鏡写真(右下隅の「-」は $1\mu\text{m}$ の長さを示す。)。図1中、黒く染色された粒子が成分(A)中に含まれるゴム状重合体であり、白く抜けた穴が微分散している難燃成分(C)である。

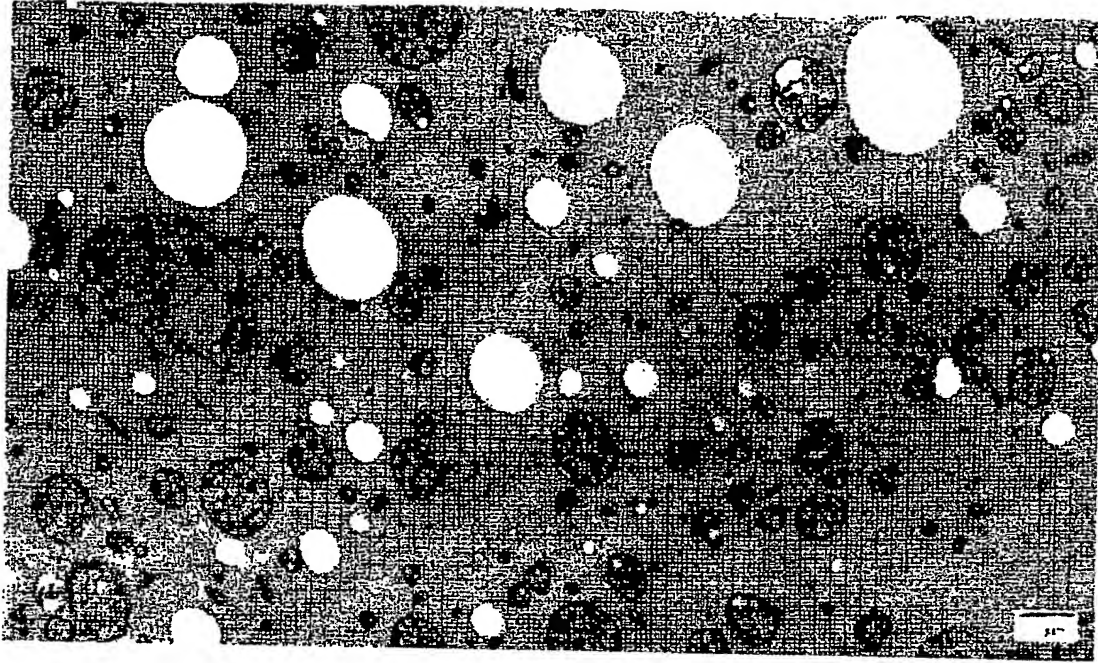
【図2】本発明の比較例3に相当するゴム状重合体及び成分(C)の粒状構造を示した透過型電子顕微鏡写真(右下隅の「-」は $1\mu\text{m}$ の長さを示す。)。

【書類名】図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ハロゲン化合物を有さない、滴下自消性、剛性、面衝撃強度、耐熱性、薄肉流動性、離型性バランスに優れた、電気・電子機器内部部品及び外装用部品に好適な滴下自消性ゴム変性スチレン系樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (A) ゴム変性スチレン系樹脂 100 重量部、(B) ポリフェニレンエーテル 0.1～8 重量部、(C) ハロゲン化合物を有さない難燃成分 0.5～10 重量部からなり、成分 (A) 中に分散するゴム状重合体の面積平均粒子径が 0.3～2.5 μm であって、成分 (C) はその分子量が 200～2000 であり且つ 500℃における加熱重量減少残さが 20%以上で、100℃～300℃に溶融点を持ち、成分 (A) 中に円または楕円粒子状に分散し、下記式 (1) の関係を持つことを特徴とする滴下難燃性ゴム変性スチレン系樹脂組成物。

$$0.01 \leq (D_f / D_r) \leq 1.0 \quad \dots\dots (1)$$

(式中、 D_f は成分 (C) の面積平均粒子径、 D_r は成分 (A) 中のゴム状重合体粒子の面積平均粒子径を表わす)

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 5 7 4 0 4
受付番号	5 0 3 0 1 7 2 4 9 2 5
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 1 0 月 2 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 1 5 年 1 0 月 1 7 日
-------	----------------------

特願 2 0 0 3 - 3 5 7 4 0 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 0 1 9 9 4 7 9]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 1 4 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都文京区小石川 1 丁目 4 番 1 号

氏 名

P S ジャパン株式会社